

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年5月10日 (10.05.2002)

PCT

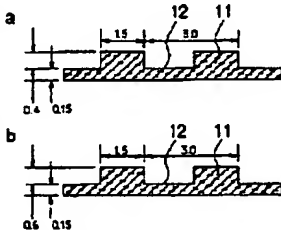
(10) 国際公開番号  
WO 02/37586 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/96, 8/02 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/08661
- (22) 国際出願日: 2001年10月1日 (01.10.2001) (72) 発明者: および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 晋 (KOBAYASHI, Susumu) [JP/JP]; 〒630-0134 奈良県生駒市あすか野北2-14-19 Nara (JP). 保坂正人 (HOSAKA, Masato) [JP/JP]; 〒530-0043 大阪府大阪市北区天満1-19-15-901 Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (74) 代理人: 石井和郎 (ISHII, Kazuo); 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).
- 特願2000-332813 2000年10月31日 (31.10.2000) JP
- 特願2000-332814 2000年10月31日 (31.10.2000) JP (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: HIGH POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

(54) 発明の名称: 高分子電解質型燃料電池



(57) Abstract: A high polymer electrolyte fuel cell, comprising a porous electrode having a gas diffusion layer, wherein the gas diffusion layer comprises a gas flow passage having a bottom surface on an electrolyte film side thereof, and the properties of carbon fibers forming the bottom surface of the gas flow passage are different from those of the carbon fibers forming the side wall of the gas flow passage and/or the top surface of the gas flow passage, and the degrees of graphitization, degrees of graphite orientation, or microstructures of fibers are desirably different from each other, particularly, the hydrophilic group density of the carbon fibers forming the bottom surface of the gas flow passage is small, whereby the gas diffusion layer having a water holding property can be provided without sacrificing a gas permeability.

(57) 要約:

本発明は、高分子電解質型燃料電池の多孔質電極に用いられる改良されたガス拡散層を開示する。ガス拡散層は、電解質膜側を底面とするガス流路を有し、前記ガス流路の底面を構成するカーボン繊維の性状が前記ガス流路の側壁および／またはガス流路の天面を構成するカーボン繊維のそれと異なっている。好ましくは、黒鉛化度、黒鉛配向度または繊維の微細構造が異なり、特にガス流路の底面を構成するカーボン繊維の親水基密度が小さい。これによって、ガス透過性を犠牲にせず保水性を付与したガス拡散層が得られる。



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

## 高分子電解質型燃料電池

## 技術分野

本発明は、高分子電解質型燃料電池に関するもので、特にその多孔質電極の改良に関する。

## 背景技術

固体高分子電解質型燃料電池は、水素イオン伝導性高分子電解質膜の一方の面を水素等の燃料ガスに、他方を酸素にそれぞれ暴露し、電解質膜を介した化学反応によって水を合成し、これによって生じる反応エネルギーを電氣的に取り出すことを基本原理としている。この種の燃料電池の構造を図 2 3 に示す。

水素イオン伝導性高分子電解質膜 1、およびこの電解質膜 1 を挟む一对の触媒を有する多孔質電極 2 は、熱プレスなどにより一体に接合される。これを電解質膜－電極接合体 (MEA) と呼び、独立して扱うことができる。電極 2 の外側には、それぞれの電極に燃料ガスまたは酸化剤ガスを供給するためのガス流路 4 を有する一对の導電性セパレータ板 3 が配される。電極 2 よりはみ出した電解質膜 1 の周縁部と、導電性セパレータ板との間には、ガスの外部への漏洩を防止するためのガスケット 5 が配置される。セパレータ板 3 のガス流路 4 より導入された反応ガスは、電解質膜 1 を介して多孔質電極 2 において電気化学反応を起こし、ここで生じた電力はセパレータ板 3 を通して外部に回収される。

多孔質電極には、良好な通電性、通気性、水透過性及び耐食性が求められる。そこで、炭素繊維 (安定化工程を経て 1 0 0 0 ℃ 程度で焼成し

た繊維で、グラファイト化度50%程度のもの。以降これを炭素繊維と呼ぶ。)を抄紙あるいは織布して構造的に通気性を持たせたシート(以降これを炭化抄紙あるいは炭化織布という。)とした後、これを2000℃以上で熱処理してグラファイト化度80%以上のグラファイト抄紙あるいはグラファイト織布とし、グラファイトカーボンの持つ良好な通電性、耐食性、および撥水性を利用するという手法が用いられる。

高分子電解質型燃料電池は、その原理上、アノードにはイオン伝導に与る水を供給する必要がある、一方のカソードでは水が生成する。従って、基本的にはアノード側の多孔質電極は、供給された水を速やかに高分子電解質膜に透過し、逆にカソード側の多孔質電極は生成水を速やかに高分子電解質膜から排除することが必要である。このため、多孔質電極は、撥水性であることが望ましい。しかしながら、供給水の低減、負荷の急激な増減に伴う供給水/生成水の一時的な蓄積、蒸発潜熱による冷却効果等を期待した場合には、適度の保水性が必要とされる場合がある。

この矛盾した要請を満たすため、多孔質電極を撥水性多孔質電極と親水性多孔質電極で構成し、全体としては撥水性を保ちながら、部分的に親水性とすることが提案されている。しかしながら、全面を親水性多孔質電極で被覆した場合には、親水性多孔質電極が水で目詰まりし、ガス透過を阻害する現象(フラッディング)を起こしやすいという問題がある。

#### 発明の開示

本発明は、導電性カーボン繊維シートからなる多孔質電極であるガス拡散層を、電解質膜側を底面とするガス流路を有する構造、または電解質膜側を底面とし、反対側を天面とするガス流路を有する構造とする。

そして、ガス流路の底を構成する部分と、ガス流路の側壁を構成する部分および／またはガス流路の天面を構成する部分のカーボン繊維の構成を異ならせるものである。

本発明の高分子電解質型燃料電池は、水素イオン伝導性高分子電解質膜および前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む一对の電極からなる電解質膜・電極接合体、並びに前記電解質膜・電極接合体を挟む一对の導電性セパレータ板を具備する高分子電解質型燃料電池であって、前記電極が前記電解質膜に接する触媒層および前記触媒層に接触した導電性カーボン繊維シートからなるガス拡散層を有し、前記ガス拡散層が前記電解質膜側を底面とするガス流路を有し、前記ガス流路の底面を構成するカーボン繊維の性状が前記ガス流路の側壁を構成するカーボン繊維のそれと異なっていることを特徴とする。

前記ガス流路の底を構成するカーボン繊維の親水性が前記ガス流路の側壁を構成するカーボン繊維のそれより小さいことが好ましい。

本発明は、水素イオン伝導性高分子電解質膜および前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む一对の電極からなる電解質膜・電極接合体、並びに前記電解質膜・電極接合体を挟む一对の導電性セパレータ板を具備する高分子電解質型燃料電池であって、前記電極が前記電解質膜に接する触媒層および前記触媒層に接触した導電性カーボン繊維シートからなるガス拡散層を有し、前記ガス拡散層が前記電解質膜側を底面とし、反対側を天面とするガス流路を有し、前記ガス流路の底面を構成するカーボン繊維の性状が、前記ガス流路の天面を構成するカーボン繊維およびガス流路の側壁を構成するカーボン繊維の少なくとも一方のそれと異なっていることを特徴とする高分子電解質型燃料電池を提供する。

ここにおいて、前記ガス流路の底面を構成するカーボン繊維の親水性が前記ガス流路の天面を構成するカーボン繊維およびガス流路の側壁を

構成するカーボン繊維の少なくとも一方のそれより小さいことが好ましい。

前記黒鉛化度、黒鉛配向度、または繊維の微細構造の差異は、PAN系、ピッチ系、セルロース系、およびフェノール系からなる炭素繊維材料群より選ばれた相互に異なる炭素繊維材料の差異に由来するものとすることができる。

一方の面にガス流路を構成する溝を有するカーボン繊維シートと、平板状のカーボン繊維シートとの複合体から多孔質電極を構成することができる。

前記溝を有するカーボン繊維シートと、平板状のカーボン繊維シートとは、繊維密度、細孔密度、黒鉛化度、黒鉛配向度、繊維の微細構造および親水基密度の少なくとも一つの性状が異なっているものとするのが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明の実施例における多孔質電極の原料の炭素繊維原系からなる織物の平面図である。

図2は同織物の断面図である。

図3は本発明の他の実施例における多孔質電極の原料となる2枚の炭素繊維シートの平面図である。

図4は前記2枚のシートを重ね合わせた状態の平面図である。

図5は同シートの断面図である。

図6は本発明のさらに他の実施例における多孔質電極の原料となる織物に別の炭素繊維を織り込んだシートの断面図である。

図7はMEAの構成例を示す断面図である。

図8はMEAの別の構成例を示す断面図である。

図 9 は M E A のさらに別の構成例を示す断面図である。

図 1 0 は本発明のさらに他の実施例において電極に局部的に親水性を付与する工程を示す断面図である。

図 1 1 は本発明の他の実施例における多孔質電極の製造工程を示す断面図である。

図 1 2 は同製造工程により得られた多孔質電極の断面図である。

図 1 3 は同様の電極を構成するシートの組合せ例を示す断面図である。

図 1 4 は本発明のさらに他の実施例において電極に局部的に親水性を付与する工程を示す断面図である。

図 1 5 は 4 層の炭素繊維シートから単一の電極シートを作製する工程を示す図である。

図 1 6 は他の実施例における M E A のアノード側の正面図である。

図 1 7 は同 M E A の上面図である。

図 1 8 はカソード側セパレータ板の正面図である。

図 1 9 は同カソード側セパレータ板の背面図である。

図 2 0 は図 1 8 の A - A ' 線断面図である。

図 2 1 はアノード側セパレータ板の正面図である。

図 2 2 は本発明の実施例における燃料電池の要部の断面図である。

図 2 3 は従来の燃料電池の要部の断面図である。

図 2 4 は本発明の実施例および比較例の燃料電池のアノードのパブラー温度と電流密度  $200 \text{ mA} / \text{cm}^2$  における電池電圧との関係を示す図である。

図 2 5 は本発明の実施例および比較例の燃料電池の燃料ガスの増減に伴う電池電圧の挙動を示す図である。

図 2 6 は本発明の実施例および比較例の燃料電池の出力電流密度と、電池温度を  $75^\circ\text{C}$  に維持するために必要であった冷却水量との関係を示

す図である。

図 27 は複数のシートからなる電極シートから各層を露出させた状態を示す平面図である。

図 28 は同電極シートの各層の撥水性を評価する様子を示す平面図である。

図 29 は同電極シートの各層の X 線回折パターンと撥水性の指標を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の高分子電解質型燃料電池に用いるガス拡散層は、前記のように、電解質膜側を底面とするガス流路を有し、その流路の底面を構成するカーボン繊維の性状が、前記ガス流路の側壁を構成する部分のカーボン繊維のそれと異なっている。

本発明のガス拡散層は、別の観点においては、電解質膜側を底面とし、反対側を天面とするガス流路を有し、前記ガス流路の底面を構成するカーボン繊維の性状が、前記ガス流路の天面を構成するカーボン繊維およびガス流路の側壁を構成するカーボン繊維の少なくとも一方のそれと異なっている。

導電性カーボン繊維の代表的なものは、PAN 系、ピッチ系、レーヨン系（セルロース系）、およびフェノール系（カイノール系）のグラファイトファイバーであり、これらは、その出発物質の性状に由来して、到達可能な黒鉛化度が異なる。例えば、PAN 系及びメソフェーズピッチ系（液晶ピッチまたは異方性ピッチともいう）では、紡糸段階で配向度の高い長繊維が得られ、かつ出発物質の構造が簡単であり容易にベンゼン環形成が可能である。従ってこれを炭化、黒鉛化すると、高結晶配向度で、高黒鉛化度のカーボン繊維が得られる。これに対し、レーヨン



系およびフェノール系では、出発物質の複雑さゆえのベンゼン環形成の困難さ、原料由来の結晶配向度の低さ等により、結晶配向度および黒鉛化度はともに低いものとなる。

同一の系に属するグラファイトファイバーであっても、製造条件、例えば温度、時間を変えることにより、配向度、黒鉛化度の異なる電極を得ることが可能である。例えば、ピッチ系では、デカントオイル（石油精製蒸留塔の底油）を400℃程度で処理してベンゼン環を部分的に縮重合して異方性とする。そして、等方性部分との混合物（メソフェーズピッチないし液晶ピッチ）を紡糸して配向させる。ついで、その混合物に、安定化、炭化、および黒鉛化の工程を施してグラファイトファイバーを得る。このとき、メソフェーズピッチ製造の段階における処理温度ないし処理時間を加減することにより、異方性部分と等方性部分の割合および異方性部分の重合度を制御することができる。また、紡糸温度を加減することにより、配向度の異なる糸を得ることができる。このような調製手段を講じることにより、最終的に得られるグラファイトファイバーの結晶配向度や黒鉛化度に反映させる。

例えば、PAN系グラファイトファイバーは、大まかに以下の工程で作られ、いずれの工程が不完全であっても、黒鉛化度の高いファイバーは得られない。

- 1) PAN繊維の製造工程（単量体を重合し、紡糸する段階）
- 2) 酸化工程（200℃～300℃において、空気酸化による繊維の安定化）
- 3) 前炭化工程（400℃～900℃、窒素中において、脱青酸による環縮合）
- 4) 炭化工程（900～1500℃、窒素中において、脱窒素による環

縮合とグラファイト構造生成)

5) 黒鉛化工程 (2000℃以上、グラファイト結晶の発達)

従って、例えば炭化工程での処理温度の低減、処理時間の制御により、配向特性やグラファイト構造の異なる複数の炭素繊維を作製し、これを抄紙ないし織布した複数の炭素繊維シートを、バインダーで張り合わせた後、同一条件で黒鉛化することによって、各層で結晶配向度、黒鉛化度が異なり、従って、撥水勾配を有する、複数層のカーボンシートを容易に作製することができる。

上記のようにして得られる配向度、黒鉛化度の異なる複数のカーボンシートを、適当な方法で化学修飾することにより、撥水勾配量及び序列を調整することが可能である。すなわち、配向度、黒鉛化度の高いシートは、グラファイト結晶が化学的に不活性であること、および配向度が高いため内部に修飾基が入りこむ余地がないことから、化学的修飾が困難である。一方、配向度、黒鉛化度の低いシートは、その逆で、化学修飾が容易である。従って、上記のカーボンシートを例えば硝酸酸化、電解酸化（陽極酸化）、水蒸気酸化などの手法で親水化処理した場合には、本来の撥水勾配序列に従って、その勾配量が増強される。逆に、上記親水化処理を行った後に、例えばフルオロカーボン系撥水処理剤で撥水処理を行った場合には、親水基がフルオロカーボンで修飾されるため、本来の撥水勾配序列とは逆方向の撥水序列を持つこととなり、その撥水性は本来の撥水性を上回ることとなる。このように、上記のカーボンシートの製作プロセスと、化学修飾プロセスを組み合わせ、所望の序列及び強度の親水/撥水機能を有するシートを作ることが可能である。

以上を勘案して、ガス流路を有するカーボンシートからなる電極の各部の構成材を選択することができる。また、ガス流路の底面を構成する

シートおよび／またはガス流路の天面を構成するシートを、結晶配向度や黒鉛化度が異なる複数シートで構成することもできる。

以下に図面を参照していくつかの実施の形態について説明する。

ガス流路を有する多孔質電極において、ガス透過の必要な部分は前記流路の底を構成する部分であり、ガス透過の不要な部分は前記流路の側壁を構成する部分および流路の天面を構成する部分である。従って、流路の底に相当する部分を撥水性カーボン繊維で構成し、流路の側壁部分および／または流路の天面部分を親水性カーボン繊維で構成することにより、ガス透過性を犠牲にせずに親水性を付与することができる。

酸素架橋による安定化前の紡糸段階における炭素繊維原糸には可撓性があり、任意の形状に編むことができる。そこで、図 1 および図 2 に示すように、多数の突条 11 を平行に設けることにより溝 12 を形成した繊維布 10 を調製し、これを安定化、炭化、および黒鉛化する。こうして溝 12 の部分にガス流路を有する多孔質電極を容易に得ることができる。また、炭素繊維の短繊維も、任意の形状のマット状、フェルト状に形成することができるから、同様にガス流路を有する多孔質電極を得ることができる。

図 6 は、原反 23 に別の炭素繊維糸を織り込むことによって、溝 25 を形成する側壁部 24 を一体に形成した例を示す。

以上に示した例は、安定化に伴う発熱量が多くないピッチ系およびレーヨン系の炭素繊維について好適な方法である。安定化の発熱量が大きく、単糸でなければ安定化の困難な PAN 系炭素繊維には不適である。

次に、PAN 系炭素繊維にも適用可能な方法を示す。

まず、図 3 に示すように、長繊維を適当な長さに裁断して抄紙した炭化シート 20a と、同じ炭化シートを流路形状に型抜きを行ってスリット 22 を形成したシート 20b とをバインダーで貼り合わせる（図 4）。

次いで、バインダー及び炭化シート20a、20bを一括して黒鉛化し、これを図4に示す点線部分で切除する。こうして、図5に示すように、スリット22の部分で形成された溝を有するカーボン繊維シートが得られる。図5は、炭化シート20a、20bをそれぞれ2枚ずつ用いた例を示している。シート20bの部分21によって側壁部分が形成されている。

このようにしてガス流路を形成することによって、可撓性の乏しく、例えば炭化工程まで終了し、一部黒鉛結晶化の進んでいるPAN系炭素繊維でも、図1に示したのと同様の形状にすることができる。つまり、適当な加工法に従い、どのような炭素繊維を用いた場合にも、ガス流路の形成は可能である。

図7は、上記のようにして得たカーボン繊維シートからなる多孔質電極を備えた電解質膜－電極接合体(MEA)の例を示す。32は水素イオン伝導性高分子電解質膜を表す。この電解質膜32を挟んで、常法により形成した一对の撥水性多孔質電極31が配置されている。電極31の外側に配された多孔質電極30は、上記に示したような方法で溝34を形成した電極を、例えば硝酸酸化、電解酸化(陽極酸化)、水蒸気酸化などの手法で親水化処理した親水性多孔質電極である。従って、撥水性多孔質電極31と親水性多孔質電極30から構成される電極は、ガス流路34の電解質膜側の底の部分が撥水性を有し、ガス流路34の側壁部分および天面部分は親水性を有する。すなわち、このような構成によって、ガス透過性を犠牲にせずに親水性を付与された多孔質電極が実現できる。33は導電性セパレータ板を表す。

図6においては原反23に、図3では型抜きを行わない織布または抄紙のシート20aに、それぞれ高結晶配向度で表面積の小さな炭素繊維、例えばPAN系またはメソフェーズピッチ系の炭素繊維を用いる。一方、

図 6 においては原反 2 3 に織り込む炭素繊維糸、図 3 においては型抜きを行う織布または抄紙のシート 2 0 b に、それぞれ低結晶配向度（ガラス状）で表面積の大きな炭素繊維、例えばフェノール系活性炭素繊維等を用いる。そして、図 6 および図 5 に示す構造体に形成した後に軽く親水処理することにより、高結晶配向度の炭素繊維が殆ど親水修飾されず、低結晶配向度の炭素繊維が優先的に親水処理され、撥水部と親水部とを有する単一の電極を製作することができる。

このようにして得た多孔質電極を備えた M E A の例を図 8 及び図 9 に示す。

図 8 は、図 6 のような構成のカーボン繊維シートからなる電極を用いたものである。すなわち、高結晶配向度で表面積の小さな炭素繊維からなるシート 3 5 に、低結晶配向度で表面積の大きな炭素繊維を織り込んでガス流路 3 4 の側壁部分 3 6 を形成した電極を用いている。この電極のシート 3 5 側で電解質膜 3 2 を挟んで M E A が構成されている。

図 9 は図 5 のような構成のカーボン繊維シートを用いたものである。すなわち、高結晶配向度で表面積の小さな炭素繊維からなるシート 3 7 に、低結晶配向度で表面積の大きな炭素繊維からなるシート 3 8 が 3 枚接合されてガス流路 3 4 の側壁部分を形成した電極を用いている。

同一の炭素繊維を用いた場合でも、繊維密度の加減により、撥水部と親水部を形成することが可能である。これは密度の増加により、毛細管現象を利用することが可能となるからである。撥水部は低密度であるから、ガス透過性は犠牲とならず、水に濡れた高密度の親水部は流路同士のガス隔壁として十分に機能することとなる。

電極の多孔性を利用して、ガス流路の側壁部に親水剤、例えばシリカゲルを埋め込むことによって、親水部を形成することが可能である。図 1 0 は、そのような電極の製造工程を示すものである。

まず、炭素繊維からなるシート41に、同じ炭素繊維からなる3枚のシートを接合してガス流路43を形成する側壁部42を設ける(図10(a))。次いで、側壁部42上にスクリーン45をセットし(図10(b))、シリカゲル粉末47を含むインクを印刷し(図10(c))、次に加圧板46でインクを側壁部42へ押し込む(図10(d))。こうして側壁部42が当初の炭素繊維からなる部分42aとシリカゲルの充填された部分42bとからなる電極が形成される(図10(e))。

上記の手法を適当に組み合わせることにより、撥水部におけるガス透過性を十分に確保しながら、所望の親水性を親水部に与えることが可能である。

次に、電解質膜側を底面とし、反対側を天面とするガス流路を有する電極を製造する他の方法を説明する。

まず、図11に示すように、長繊維を適当な長さに裁断して抄紙した炭化シート50a、50dと、同じ炭化シートを流路形状に型抜きしてスリット52を形成したシート50b、50cとを、シート50a、50b、50cおよび50dの順にバインダーで貼り合わせる。次いで、バインダーおよび炭化シートを一括して黒鉛化し、図11(b)の点線の部分で切断する。こうして、図12に示すように、シート50aを底面、シート50dを天面とし、スリット52の部分でガス流路を形成した電極が得られる。ここでは、同じ素材の4枚のシートから構成する例を示したが、必要に応じて、シートの枚数および素材を変更できることはいうまでもない。

図13は、上記のようにして作製される電極を構成する各シートの組み合わせ例を示す。図13(a)は、ガス流路52の底面を構成するシート50a、並びに流路の側壁部分を構成するシート50bおよび50cにPAN系またはピッチ系の撥水性カーボンシート、流路の天面

を構成するシート 50 d にセルロース系またはフェノール系の親水性カーボンシートをそれぞれ用いた例である。図 13 (b) では、ガス流路 52 の底面を構成するシート 50 a に撥水性カーボンシート、流路の側壁部分を構成するシート 50 b、50 c および流路の天面を構成するシート 50 d に親水性カーボンシートをそれぞれ用いている。図 13

(c) では、ガス流路 52 の底面を構成するシート 50 a および流路の天面を構成するシート 50 d に撥水性カーボンシート、流路の側壁部分を構成するシート 50 b、50 c に親水性カーボンシートをそれぞれ用いている。いずれも流路の底面を構成するシート 50 a の電解質膜側には、撥水性の層 53 が形成されている。

図 14 は、図 11 により説明したような方法によって作製される電極シートの特定の部分に親水性処理、他の特定部分に撥水性処理を施す例を示す。

流路 62 の底面を構成するシート 60 a、天面を構成するシート 60 d および側壁を構成するシート 60 b、60 c よりなる電極シートのシート 60 d 上にマスク 65 を位置決めする (図 14 (b))。次いで、マスク 65 をセットした面に親水材 64 を印刷し (図 14 (c))、これをシート 60 d に含浸させる (図 14 (d))。次に、シート全体を逆さにし、シート 60 a 上に撥水剤 63 を印刷し (図 14 (e))、熱処理をする。こうして流路 62 の天面が親水性のシート 60 d からなり、底面が撥水層 63 を有するシート 60 a からなる電極が得られる (図 14 (f))。ここに用いる親水剤は、例えばシリカゲルであり、撥水剤はポリテトラフルオロエチレンであり、前記の熱処理温度は 340℃程度である。この熱処理により、適度の親水性および撥水性が付与される。

次に、ガス流路の底面を構成するカーボン繊維シート、ガス流路の側

壁を構成するカーボン繊維シート、およびガス流路の天面を構成するカーボン繊維シートの2または3つを黒鉛化物で結着したり、各部分のシートを黒鉛化物で結着して複数層のシートで構成したりする場合の方法について説明する。

図15の装置を説明する。ロール71a、71b、71cおよび71dからそれぞれ第1層の炭化抄紙原反72a、第2層の炭化抄紙原反72b、第3層の炭化抄紙原反72c、および第4層の炭化抄紙原反72dが繰り出される。炭化抄紙72b、72cおよび72dには、それぞれ塗工ロール73b、73cおよび73dによりバインダーが塗工され、これらはロール74b、74cおよび74dを経て、ロール75aと75bにより炭化抄紙72a上に接合される。4層一体に接合された炭化抄紙76は、次に焼成炉77で黒鉛化され、ロール78aおよび78bを通過した後、カッター79により個々の電極サイズに切断される。こうして4層からなる単一の導電性カーボン繊維シート80が得られる。

上記に示した本発明によるガス拡散層ないしは多孔質電極を用いた燃料電池の構造を以下に説明する。

図16および図17にMEA、図18～20にカソード側セパレータ板、図21にアノード側セパレータ板、図22に燃料電池をそれぞれ示す。

MEA100は、高分子電解質膜101、その両面に接合したアノード102およびカソード103、並びに電解質膜の周縁部を被覆したガスケット110からなる。ガスケット110には、各一对の燃料ガス用マニホールド孔112、酸化剤ガス用マニホールド孔113および冷却水用マニホールド孔114が設けられている。これらのマニホールド孔は、それぞれ以下に述べるセパレータ板の各マニホールド孔に連通する。



アノード１０２およびカソード１０３は、この例では図２２のように、電解質膜側に配置される撥水性電極シート１０４と、このシート１０４側に開放した溝により形成されるガス流路１０６を有する親水性電極シート１０５の組み合わせからなる。

アノード側セパレータ板１２０は、各一对の燃料ガス用マニホールド孔１２２、酸化剤ガス用マニホールド孔１２３および冷却水用マニホールド孔１２４を有する。アノード側セパレータ板１２０は、さらに、MEAのアノードと対向する面には、中央にアノード１０２を受け入れる凹部１２１を有し、この凹部を挟んで両側に、アノード１０２のガス流路１０６との組み合わせにより、一方の燃料ガス用マニホールド孔１２２から他方のマニホールド孔１２２へ連絡するガス流路を構成するための溝１２５を有する。同様に、カソード側セパレータ板１３０は、各一对の燃料ガス用マニホールド孔１３２、酸化剤ガス用マニホールド孔１３３および冷却水用マニホールド孔１３４を有する。カソード側セパレータ板１３０は、さらに、MEAのカソードと対向する面には、中央にカソード１０３を受け入れる凹部１３１を有し、この凹部を挟んで両側に、カソード１０３のガス流路１０６との組み合わせにより、一方の酸化剤ガス用マニホールド孔１３３から他方のマニホールド孔１３３へ連絡するガス流路を構成するための溝１３５を有する。

カソード側セパレータ板１３０は、その背面に、一对の冷却水用マニホールド孔１３４を連絡するように冷却水の流路を形成するための溝１３６を有している。同様の冷却水の流路用溝１２６を設けたアノード側セパレータ板１２０と組み合わせることにより、セルを冷却するための冷却部が構成される。冷却部を形成しない部分では、一方の面をアノード側セパレータ板、他方の面をカソード側セパレータ板とする１個のセパレータ板１４０をセル間に挿入する。

上記構造のセルにおいて、セパレータ板 120 のマニホールド孔 122 から供給される燃料ガスは、セパレータ板の溝 125 からアノード 102 のガス流路 106 を経てアノードに供給される。余剰の燃料ガスおよび電極反応により生成する水分は、アノード 102 のガス流路 106 からセパレータ板の溝 125 を経てマニホールド孔 122 に排出される。同様に、セパレータ板 130 のマニホールド孔 133 から供給される酸化剤ガスは、セパレータ板 130 の溝 135 からカソード 103 のガス流路 106 を経てアノードに供給され、余剰のガスおよび水分はセパレータ板の溝 135 を経てマニホールド孔 133 に排出される。

以下、本発明の実施例を説明する。

#### 実施例 1

メソフェーズピッチ系炭素繊維原糸を図 1 および図 2 に示す形状に編んだ連続織物を製作し、これを連続加熱装置により 250℃ で安定化処理した後、適当な大きさに切断した。これをバッチ炉において 1200℃ で炭化し、次いで 2400℃ で黒鉛化して多孔質電極を製作した。アノードは、図 2 (a) に示すように、ガス流路を形成するための溝および側壁の幅は 1.5 mm、ピッチ 3.0 mm、溝深さ 0.4 mm、溝の底の厚み 0.15 mm とした。カソードは、図 2 (b) に示すように、溝深さを 0.6 mm としたほかはアノードと同様とした。また、ガス流路を形成しない平板状の厚み 0.36 mm の電極を同条件で製作した。

これらの多孔質電極は、撥水性を示す。次に、前記のガス流路を有する多孔質電極を 2% 硝酸で 1 時間還流して親水処理して、親水性電極を調製した。平板状の電極は親水処理を施さず、撥水性電極と呼ぶ。これらの電極について、親水性を評価した結果を表 1 に示す。親水性の評価

は、様々な表面張力を有する濡れ指数標準液を滴下して、しみ込んだ標準液のうちで最も大きな表面張力を有する液の表面張力をその層の親水性の指標とした。親水性の指標は、値が大きいほど親水性であることを示す。濡れ指数標準液は、表面張力が  $23 \text{ mN/cm} \sim 72 \text{ mN/cm}$  のものを使用した。

表 1

部位	表面張力 ( $\text{mN/cm}$ )
親水性電極	72 以上
撥水性電極	42

次に、比表面積が  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP 吸油量が  $360 \text{ ml}/100 \text{ g}$  のケッチェンブラック EC (ケッチェンブラック・インターナショナル社製ファースブラック) に、白金を重量比 1 : 1 の割合で担持させた。この触媒粉末  $10 \text{ g}$  に、水  $35 \text{ g}$  および水素イオン伝導性高分子電解質のアルコール分散液 (旭硝子 (株) 製、商品名 : 9% FFS)  $59 \text{ g}$  を混合し、超音波攪拌機を用いて分散させて、触媒層インクを作製した。この触媒層インクを、ポリプロピレンフィルム (東レ (株) 製、商品名 : トレファン 50-2500) 上に塗工し、乾燥して触媒層を作製した。得られた触媒層を所定のサイズ  $6 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$  にカットした。こうして作製した触媒層を、サイズ  $12 \text{ cm} \times 12 \text{ cm}$  の高分子電解質膜 (米国デュボン社の Nafion 112 膜) の両面に転写した。

ポリテトラフルオロエチレン微粉末 (ダイキン工業 (株) 製) とアセチレンブラック (電気化学工業 (株) 製) とを重量比 1 : 4 の比率で含む水性インクを調製した。このインクを上記の撥水性電極の一方の面に塗布し、 $350^\circ\text{C}$  で 20 分間焼成して撥水層を形成した。焼成後の撥水層密度は、電極の単位面積当たり  $2.0 \text{ mg/cm}^2$  であった。これらの撥水層を形成した一対の電極をそれらの撥水層が電解質膜側となるよう

に、前記の触媒層を接合した電解質膜に温度  $130^{\circ}\text{C}$ 、圧力  $15\text{ kg/cm}^2$  でホットプレスにより接合してMEAを作製した。これに上記のガス流路を有する親水性電極であるアノードおよびカソードをそれぞれの溝の開放部が撥水性電極に接するように組み合わせて試験用セルを組み立てた。

ここに用いたセルは、上で説明した図21に示す構造のものである。

上記の電池を  $75^{\circ}\text{C}$  に保持し、アノードに各種の露点となるように加湿・加温した純水素ガスを、カソードに  $65^{\circ}\text{C}$  の露点となるように加湿・加温した空気をそれぞれ供給し、燃料ガス利用率  $70\%$ 、空気利用率  $40\%$  の条件で電池の放電試験を行った。

比較例として、図23に示す構造のセル、すなわち、ガス流路を有する親水性電極シート105に代えて、当該親水性電極と同じ溝幅、ピッチおよび溝深さの流路加工を施した導電性セパレータ板を用い、これに上記のMEAを挟み込んだ構造の単セルを組み立て、同じ条件で電池放電試験を行った。

図24にアノードのパプラー温度と電流密度  $200\text{ mA/cm}^2$  における電池の単セル当たりの電圧との関係を示す。本実施例の電池は、比較例に比して、低加湿状態での電池電圧が向上している。これは電極の保湿特性の向上によって供給水の利用率が向上したことによるものと推測される。

図25は、燃料ガスの間欠的な増減に伴う電池電圧の挙動を示す。図中UPは燃料ガス供給開始を表し、DNは燃料ガスの供給停止を表す。実施例の電池は、負荷増大に伴い燃料ガスを増加した場合の立ち上がり特性が比較例に比してよく、負荷減少に伴い燃料ガスを絞った場合の応答は比較例より鈍いことがわかる。一般に、どのような加湿装置を用いた場合にも、燃料ガスと供給水では供給速度のタイムラグがあり、これ

が立ち上がり特性の悪化要因となる。実施例の電池では、供給水の燃料ガス供給に対する遅れを、電極滞留水が補償し、上記タイムラグを短縮する効果が認められる。特に、車載用燃料電池では、負荷増大時のレスポンスが負荷減少時のそれよりも重視されるため、実施例の電池は、比較例に比べて優れていると判断される。

上記の実施例および比較例のセル構成でそれぞれ10セルを積層した積層電池を組み立て、上記と同じ条件で運転した。通常、単セルでは電池温度を維持するために加熱が必要であるが、積層電池では、自己発熱のために過熱するので冷却が必要である。

図26は、出力電流密度と、電池温度を75℃に維持するために必要であった冷却水量との関係を示す。実施例の電池は、比較例に比べて特に高出力電流密度における所要冷却水量が少ない。その理由は、高電流密度で多量に発生する生成水が電極に一時滞留した後、気化潜熱を奪って電池外へ排出されるためと推定される。これは特に廃熱を直接利用する必要がなく、かつ高電流密度で運転される車載用燃料電池に好適な特性である。

## 実施例2

メソフェーズピッチ系炭素繊維原糸（紡糸し、安定化前のもの）を150μm厚に織布し、これにフェノール系炭素繊維原糸を600μm厚になるよう縫込んだ。これを安定化および炭化工程を経てグラファイト化し、図6に示すような電極を製作した。その後連続炉において800℃、240秒の条件で水蒸気酸化して賦活した。このときの、ガス流路の底を構成する部分および側壁部分の、賦活前および賦活後の比表面積および親水性の評価結果を表2に示す。表2に示すように、賦活により、特にフェノール系からなる流路側壁部分の表面積および親水性

に著しい増大が見られた。

表 2

部位	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		表面張力 ( $\text{mN}/\text{cm}$ )	
	賦活前	賦活後	賦活前	賦活後
流路底部	2 8	3 3	3 8	4 5
側壁部	1 1 5	6 5 2	4 4	7 2 以上

この電極を用いて、ガス流路を有しない方の面に、実施例 1 と同様の撥水層を形成した。そして、その撥水層を有する面が電解質膜側となるように電解質膜に接合してMEAを作製し、実施例 1 と同じセパレータ板を用いて図 8 に示す断面構造の試験用単セルを組み立てた。この電池も実施例 1 とほぼ同様の特性を示した。

### 実施例 3

炭化まで終了したPAN系炭素繊維を、繊維長 2 mm に裁断し、それを抄紙して、厚み 50  $\mu\text{m}$ 、目付け 0. 12  $\text{g}/\text{cm}^2$  のシートを作製した。

その後、図 3 および図 4 に示すように、型抜きを行わないシートの 3 枚と、型抜きしたシートの 8 枚とを、位置決めしながらカルボキシメチルセルロースの水溶液のバインダーを用いて貼り合わせた。これを 2400℃ でグラファイト化して、単一電極を作製した。シート B の型抜き形状は溝幅 1. 5 mm、ピッチ 3 mm とした。

この単一電極に対し、図 11 に示す手法により、側壁部に親水処理を行った。すなわち、コロイダルシリカ（日産化学株製、IPA-STシリカゾル）60 重量部に、アセチレンブラック（電気化学工業（株）製）25 重量部、シリカゲル（粒子径：10～30  $\mu\text{m}$ 、JIS A 級）15 重量部および熱硬化型エポキシ樹脂（90% 架橋点 75℃ 1

分) 5重量部を加えて混練してインクを調製した。このインクを前記電極のガス流路を形成する側壁部にスクリーン印刷によって印刷(3度塗り)し、へらで押さえて圧入した。その後、120℃で溶媒を除去した後、200℃でエポキシ樹脂を架橋させ、さらに320℃で2時間熱処理してコロイダルシリカを脱水縮合し、側壁部のみに親水性を付与した電極を得た。本実施例の電極は、実施例1および2と同様の効果を有することが確認された。また、適当なインク組成によって、側壁部の親水性を任意に制御することが可能であり、上記の効果を容易に加減することができた。

#### 実施例4

図15に示す装置により、以下の炭化抄紙原反をピッチ系バインダーで結着した後、不活性ガス雰囲気下で2450℃、3時間の黒鉛化を行い、4層からなる電極シートX1を作製した。

第1層：メソフェーズピッチ系炭化抄紙(繊維径12 $\mu$ m、繊維長5mm、厚み150 $\mu$ m)

第2層：高弾性PAN系炭化抄紙(繊維径6.5 $\mu$ m、繊維長5mm、厚み150 $\mu$ m)

第3層：等方性ピッチ系炭化抄紙(繊維径13 $\mu$ m、繊維長2mm、厚み80 $\mu$ m)

第4層：フェノール系炭化抄紙(繊維径11 $\mu$ m、繊維長2mm、厚み80 $\mu$ m)

上記のシート80を固定用ガラスに接着した後研磨し、図27に示すように、第1層80a、第2層80b、第3層80cおよび第4層80dの各層の研磨面を露出させた。この研磨面に対し、図28に90

で示すように、様々な濡れ指数標準液を滴下して各層の撥水性を評価した。撥水性の評価は、しみ込んだ標準液のうちで最も大きな表面張力を有する液の表面張力をその層の撥水性の指標とした。撥水性の指標は、値が小さいほど撥水性であることを示す。濡れ指数標準液は、表面張力が  $23 \text{ mN/cm} \sim 72 \text{ mN/cm}$  のものを使用した。

撥水性の評価結果、および各層のX線回折パターンを図29に示す。図29の(a)、(b)、(c)および(d)は、それぞれ第1層、第2層、第3層および第4層の特性を表す。図29から明らかなように、配向度、黒鉛化度の高いメソフェーズピッチ系、およびPAN系の炭化抄紙由来の層は、高い撥水性を持っている。一方、配向度、黒鉛化度の低い等方性ピッチ系およびフェノール系の炭化抄紙由来の層は、撥水性が低い。つまり、上記のシート80は、配向度、黒鉛化度由来の撥水勾配を有する。

上記のシートをX1とする。次に、シートX1を2%硝酸で30分間還流して表面に水酸基を付加した。これをシートX2とする。シートX2の水酸基を撥水処理剤ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシランで撥水処理した。これをシートX3とする。シートX1を10%硝酸で2時間還流して表面に水酸基を付加したシートをX4、シートX4の水酸基を撥水処理剤ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシランで撥水処理したシートをX5とする。これらのシートについて、前記と同様にして撥水性を評価した。その結果を表3に示す。



表 3

	第 1 層	第 2 層	第 3 層	第 4 層
シート X 1	4 3	4 9	5 7	6 9
シート X 2	6 7	7 2	7 2	7 2
シート X 3	3 5	3 2	2 8	2 6
シート X 4	7 2	7 2	7 2	7 2
シート X 5	2 9	2 7	2 5	2 3

表 3 から明らかなように、シート X 2 及び X 4 は、シート X 1 の撥水勾配序列に従って、その勾配量が増強されており、その程度は処理プロセスに応じて制御可能であった。逆にシート X 3 及び X 5 では、シート X 1 の撥水勾配序列とは逆方向の撥水序列を持ち、かつその撥水能はシート X 1 の撥水能を上回り、その程度はシート X 2 及び X 4 の親水性に依存していた。

このように、前述の電極シート製作プロセスと、化学修飾プロセスの組み合わせによって、任意の序列および強度の撥水能力を有する単一のシートを作ることが可能となる。また、シートの内部抵抗は、通常用いられる P A N 系、ピッチ系の単一シートとほぼ同等であった。

#### 産業上の利用の可能性

以上のように本発明によれば、ガス透過を犠牲にせず、電極に保水性を与えることができるため、電池特性を犠牲にせず、供給水の低減、負荷変動に対する応答性の向上、蒸発潜熱による冷却効果等の副次特性を付与することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 水素イオン伝導性高分子電解質膜および前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む一対の電極からなる電解質膜・電極接合体、並びに前記電解質膜・電極接合体を挟む一対の導電性セパレータ板を具備する高分子電解質型燃料電池であって、前記電極が前記電解質膜に接する触媒層および前記触媒層に接触した導電性カーボン繊維シートからなるガス拡散層を有し、前記ガス拡散層が前記電解質膜側を底面とするガス流路を有し、前記ガス流路の底面を構成するカーボン繊維の性状が前記ガス流路の側壁を構成するカーボン繊維のそれと異なっていることを特徴とする高分子電解質型燃料電池。
2. 前記カーボン繊維の性状の差が、繊維密度、細孔密度、黒鉛化度、黒鉛配向度、繊維の微細構造、および親水基密度の少なくとも1つの差によるものである請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。
3. 前記ガス流路の底面を構成するカーボン繊維の親水性が前記ガス流路の側壁を構成するカーボン繊維のそれより小さい請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。
4. 前記黒鉛化度、黒鉛配向度、または繊維の微細構造の差異が、PAN系、ピッチ系、セルロース系、およびフェノール系からなる炭素繊維材料群より選ばれた相互に異なる炭素繊維材料の差異に由来する請求の範囲第2項記載の高分子電解質型燃料電池。
5. 前記カーボン繊維シートが、複数のシート、およびそれらを結着する黒鉛化物からなる請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。
6. 前記カーボン繊維シートが、黒鉛化度、黒鉛配向度、および親水基密度の少なくとも1つが異なる複数のシート、およびそれらを結着する黒鉛化物からなる請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。

7. 水素イオン伝導性高分子電解質膜および前記水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟む一对の電極からなる電解質膜・電極接合体、並びに前記電解質膜・電極接合体を挟む一对の導電性セパレータ板を具備する高分子電解質型燃料電池であって、前記電極が前記電解質膜に接する触媒層および前記触媒層に接触した導電性カーボン繊維シートからなるガス拡散層を有し、前記ガス拡散層が前記電解質膜側を底面とし、反対側を天面とするガス流路を有し、前記ガス流路の底面を構成するカーボン繊維の性状が、前記ガス流路の天面を構成するカーボン繊維およびガス流路の側壁を構成するカーボン繊維の少なくとも一方のそれと異なっていることを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

8. 前記ガス拡散層におけるガス流路の底面を構成するカーボン繊維の性状が、前記ガス流路の側壁を構成するカーボン繊維のそれと同じである請求の範囲第7項記載の高分子電解質型燃料電池。

9. 前記ガス拡散層におけるガス流路の底面を構成するカーボン繊維の性状が、前記ガス流路の天面を構成するカーボン繊維のそれと同じである請求の範囲第7項記載の高分子電解質型燃料電池。

10. 前記カーボン繊維の性状の差が、繊維密度、細孔密度、黒鉛化度、黒鉛配向度、繊維の微細構造、および親水基密度の少なくとも1つの差によるものである請求の範囲第7～9項のいずれかに記載の高分子電解質型燃料電池。

11. 前記ガス流路の底面を構成するカーボン繊維の親水性が前記ガス流路の天面を構成するカーボン繊維およびガス流路の側壁を構成するカーボン繊維の少なくとも一方のそれより小さい請求の範囲第7項記載の高分子電解質型燃料電池。

12. 前記黒鉛化度、黒鉛配向度、または繊維の微細構造の差異が、PAN系、ピッチ系、セルロース系、およびフェノール系からなる炭素繊維

維材料群より選ばれた相互に異なる炭素繊維材料の差異に由来する請求の範囲第10項記載の高分子電解質型燃料電池。

13. 前記ガス拡散層が、前記高分子電解質膜側に位置する平板状のカーボン繊維シートと前記平板状のカーボン繊維シート側に解放したガス流路を構成する溝を有するカーボン繊維シートからなる請求の範囲第7項記載の高分子電解質型燃料電池。

14. 前記ガス拡散層が、高分子電解質膜と反対側に解放したガス流路を構成する溝を有するカーボン繊維シートと、前記カーボン繊維シートにその溝を閉塞するように接合された平板状のカーボン繊維シートとからなる請求の範囲第7項記載の高分子電解質型燃料電池。

15. 前記カーボン繊維シートが、複数のシート、およびそれらを結着する黒鉛化物からなる請求の範囲第7項記載の高分子電解質型燃料電池。

16. 前記カーボン繊維シートが、黒鉛化度、黒鉛配向度、および親水基密度の少なくとも1つが異なる複数のシート、およびそれらを結着する黒鉛化物からなる請求の範囲第7項記載の高分子電解質型燃料電池。

FIG. 1

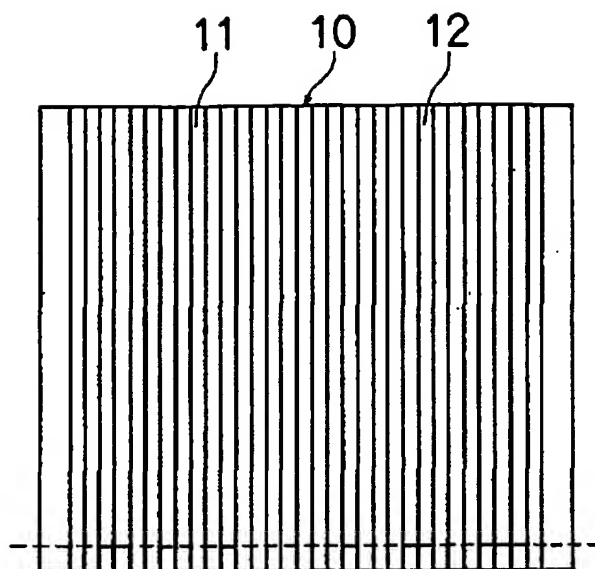


FIG. 2

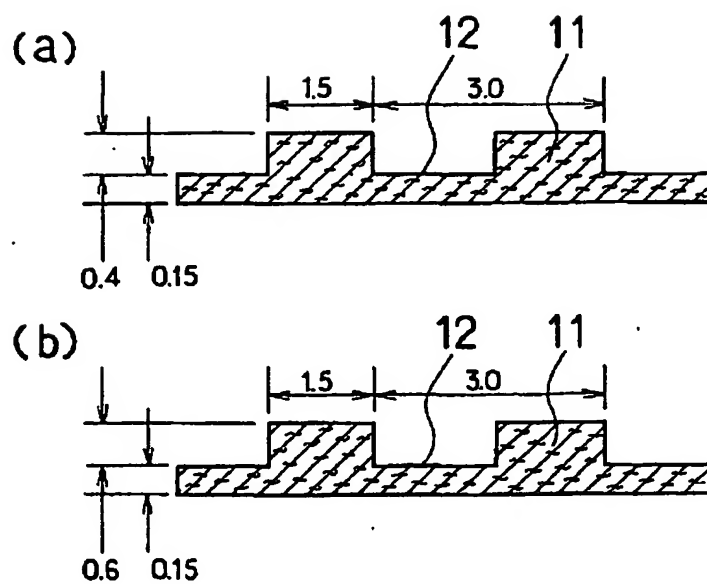


FIG. 3

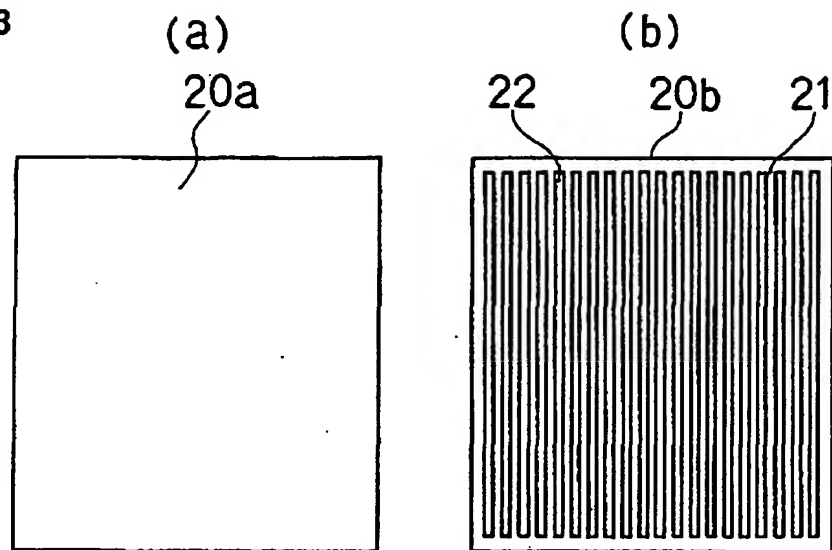


FIG. 4

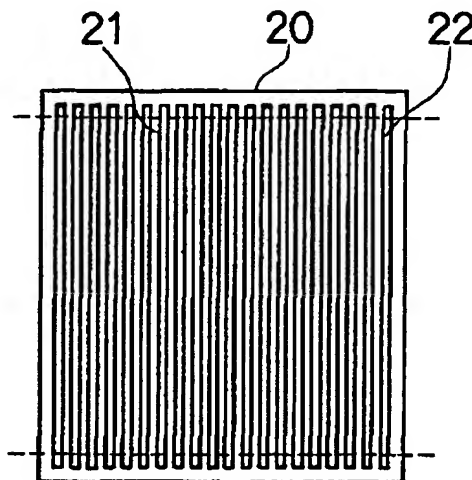


FIG. 5

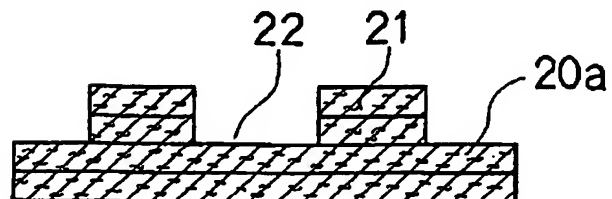


FIG. 6

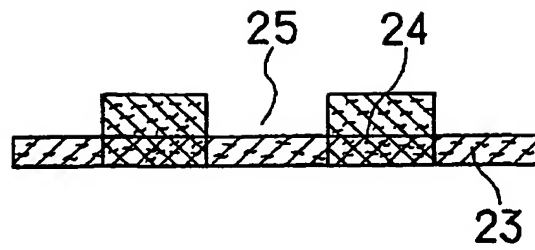


FIG. 7

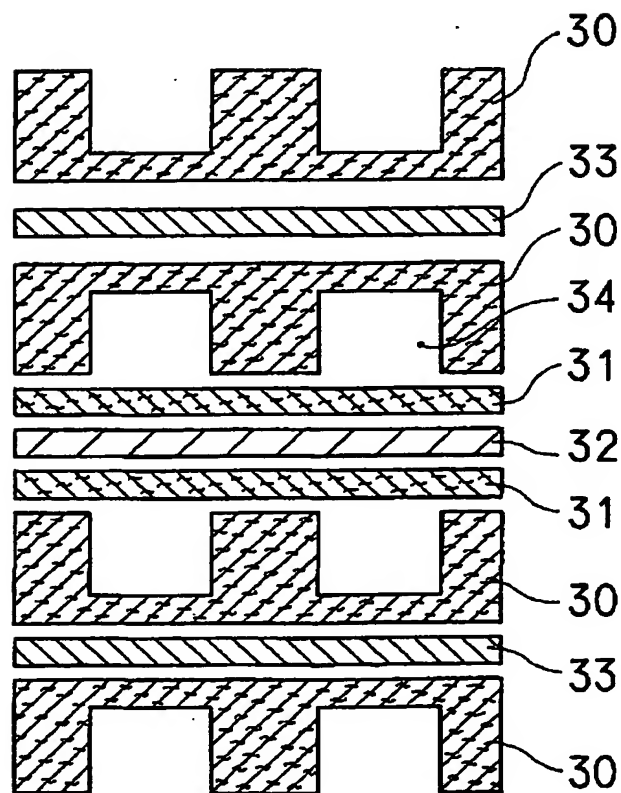


FIG. 8

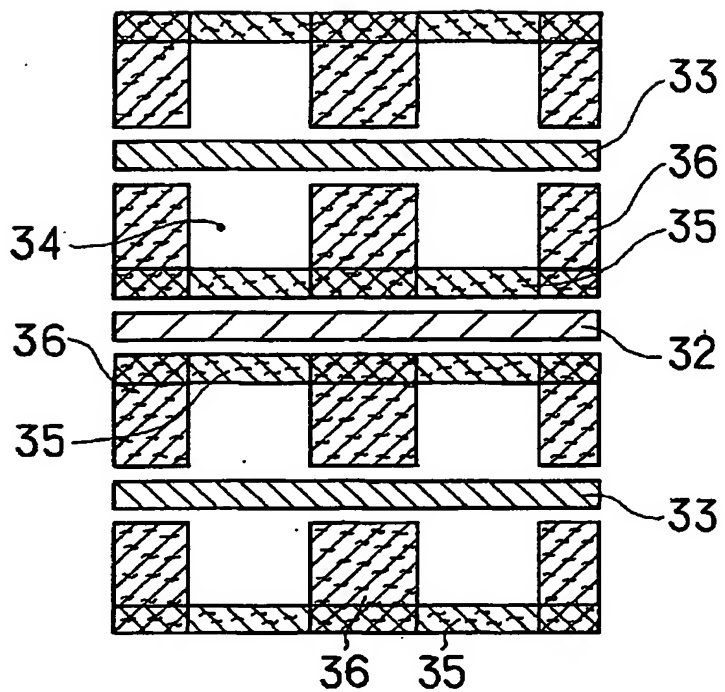


FIG. 9

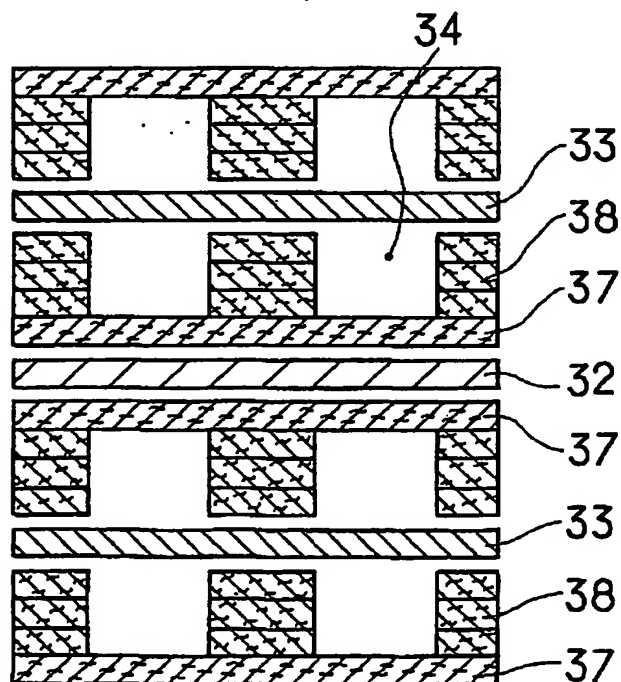
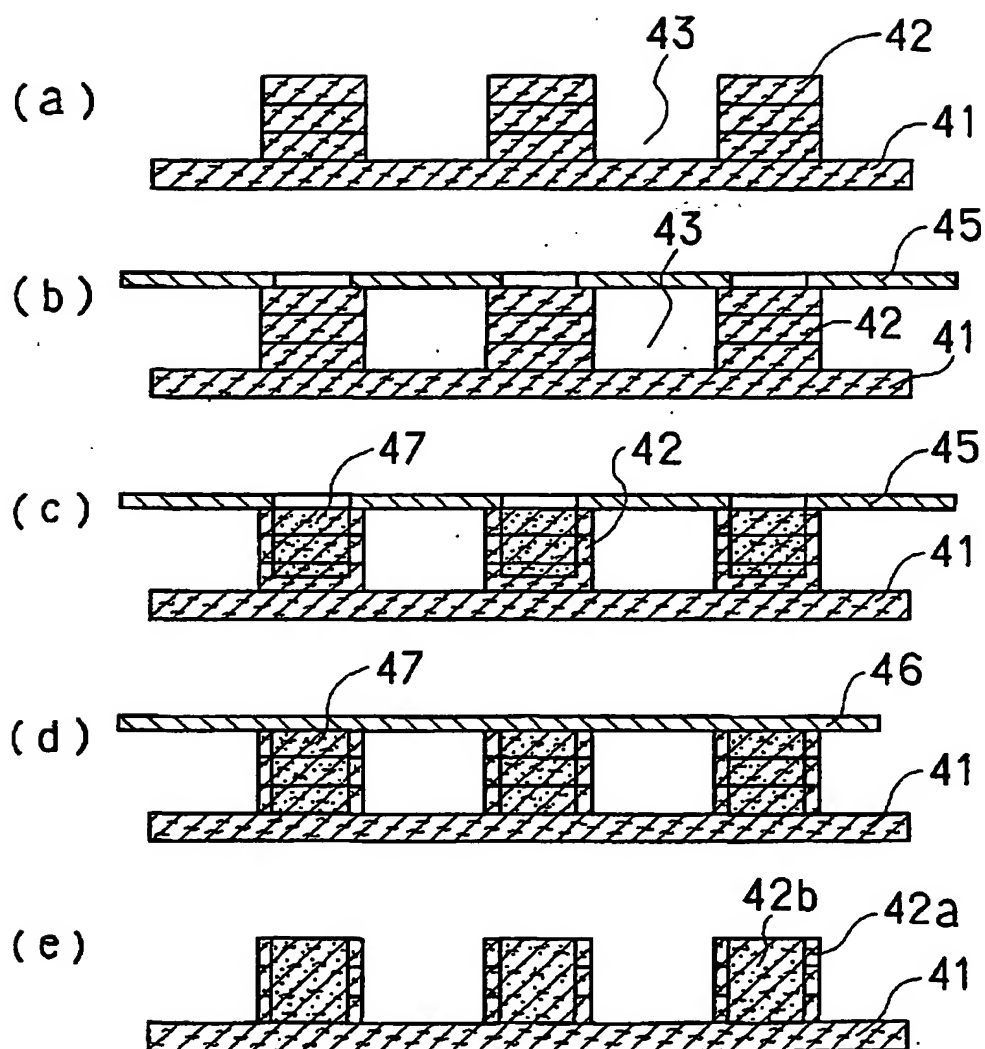




FIG. 10



6/19

FIG. 11

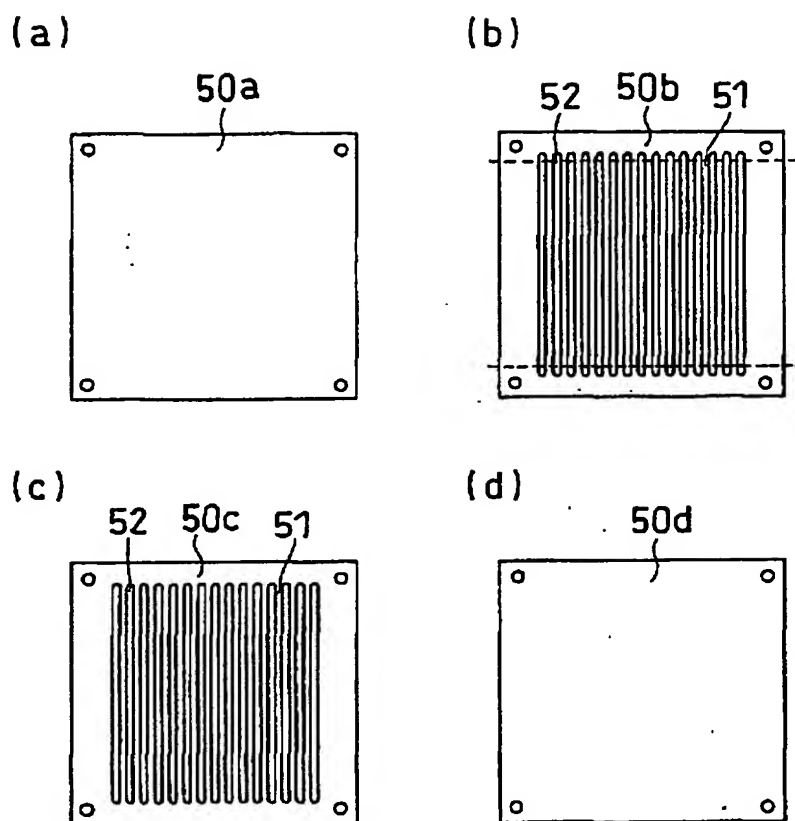
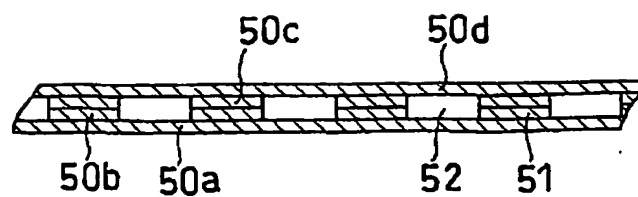


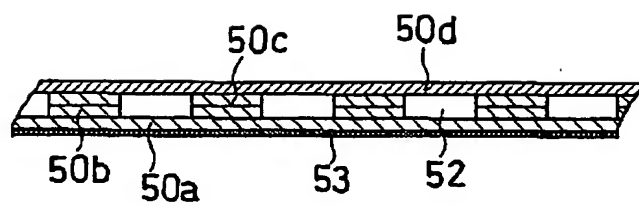
FIG. 12



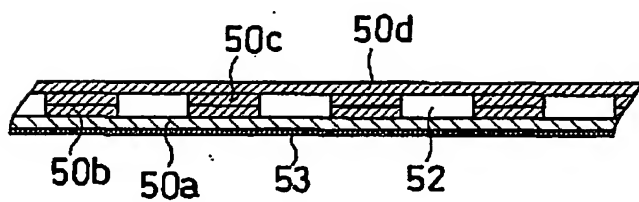
7/19

FIG. 13

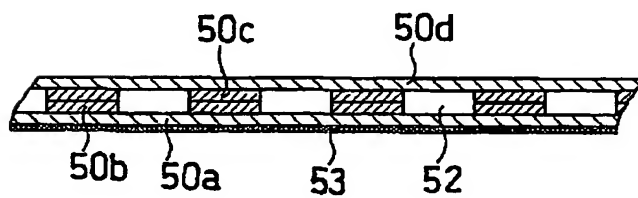
(a)



(b)

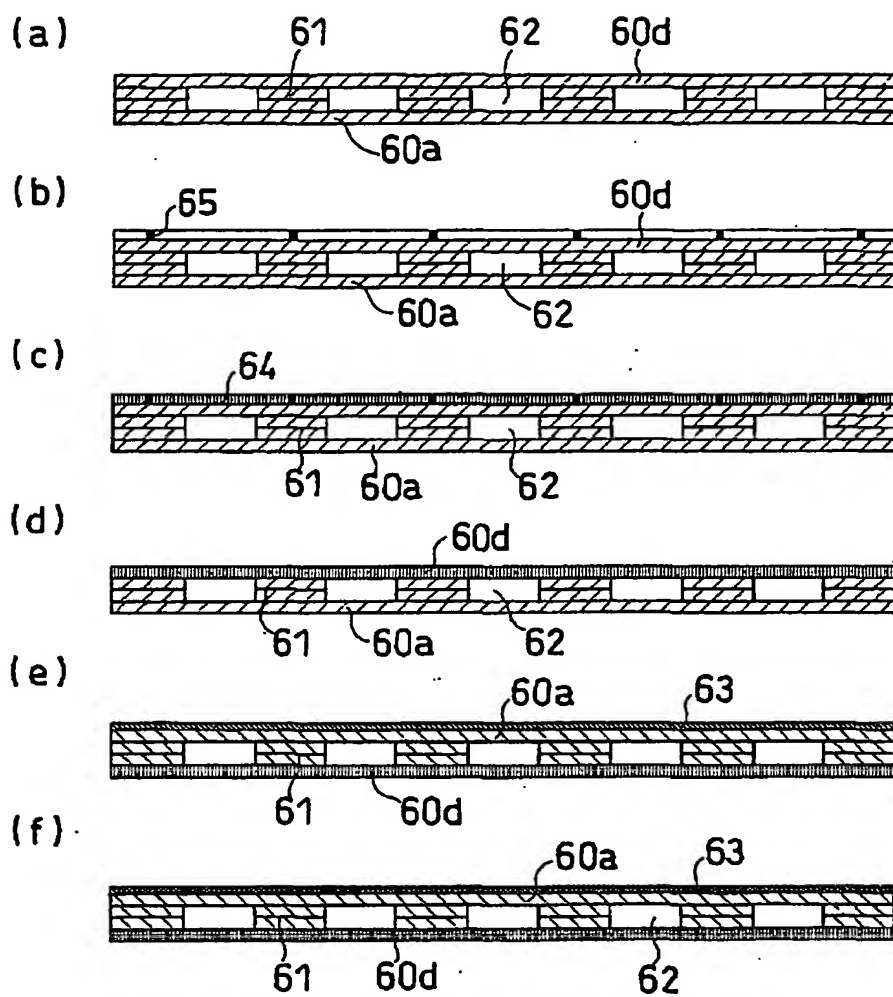


(c)



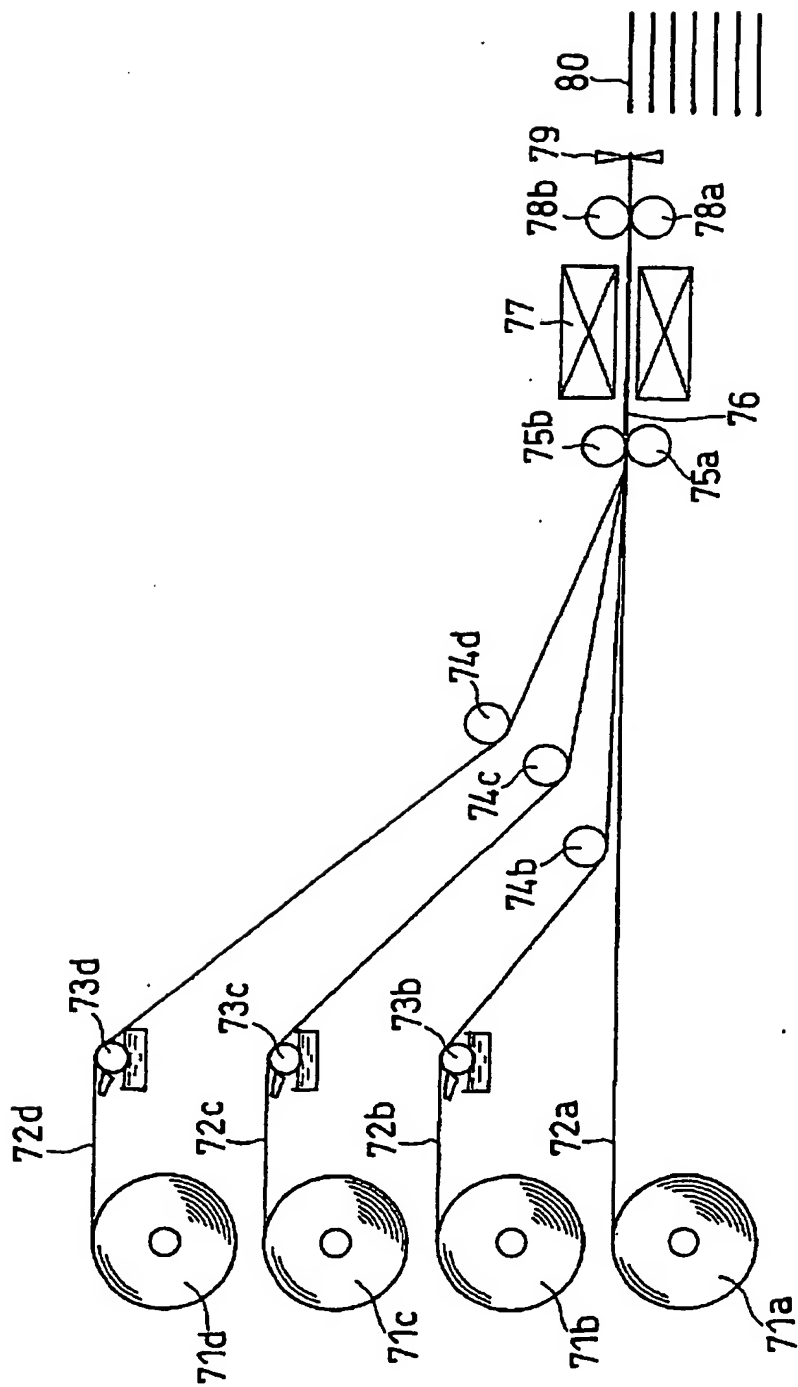
8/19

FIG. 14



9/19

FIG. 15



10/19

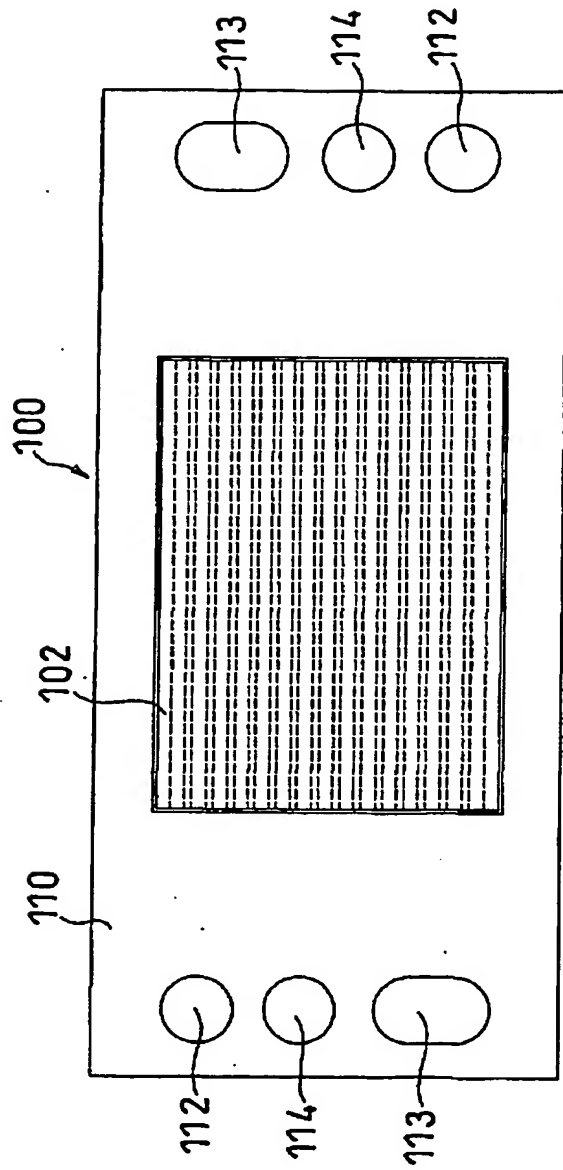


FIG. 16

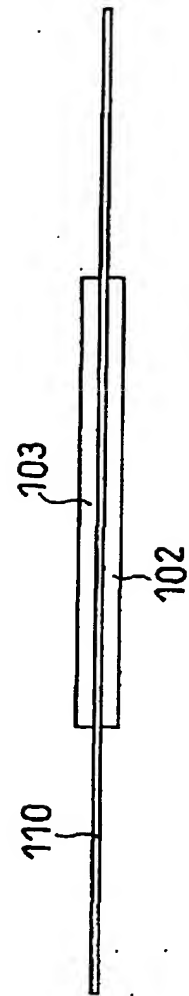
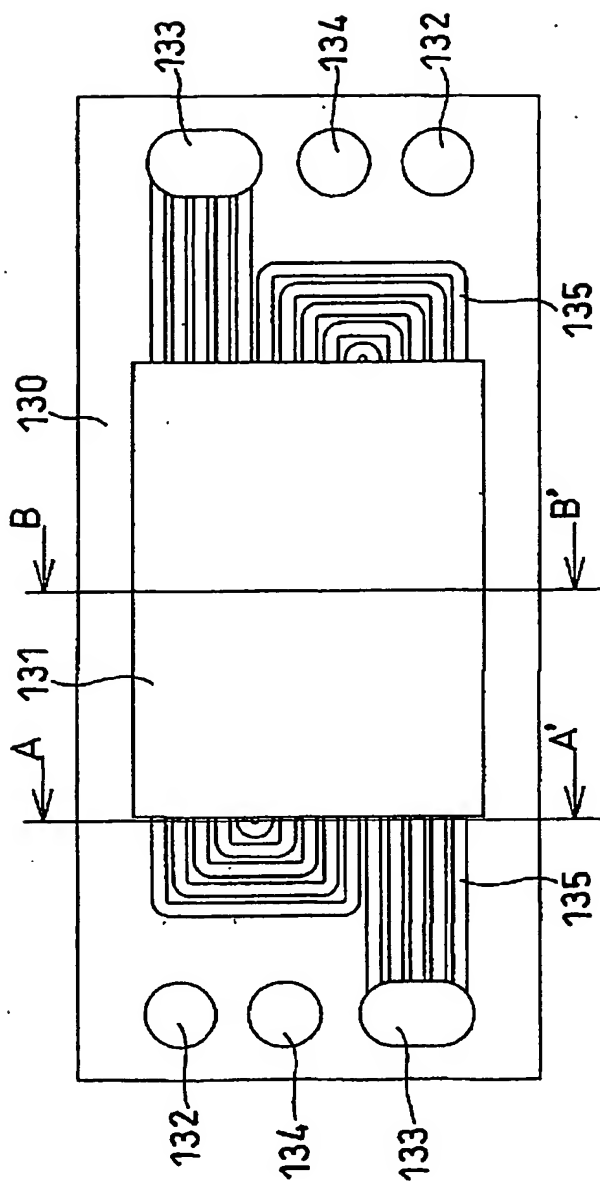


FIG. 17

FIG. 18



12/19

FIG. 19

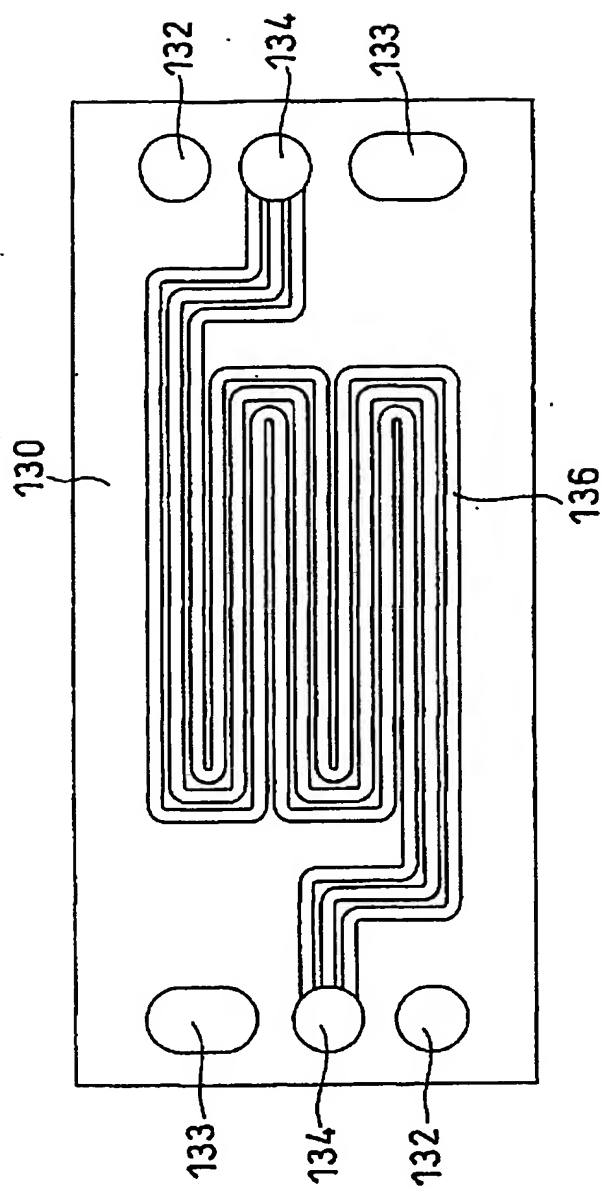




FIG. 20

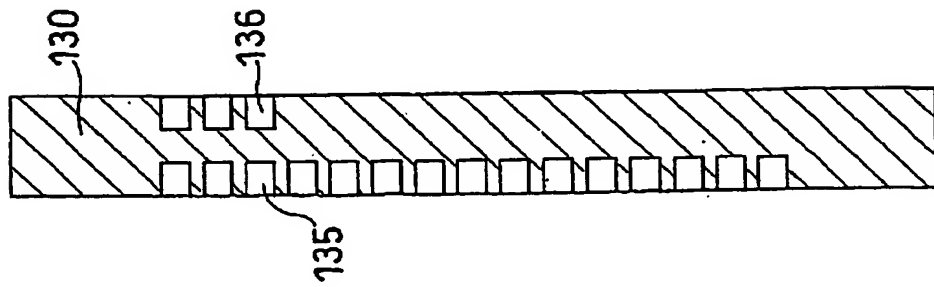


FIG. 21

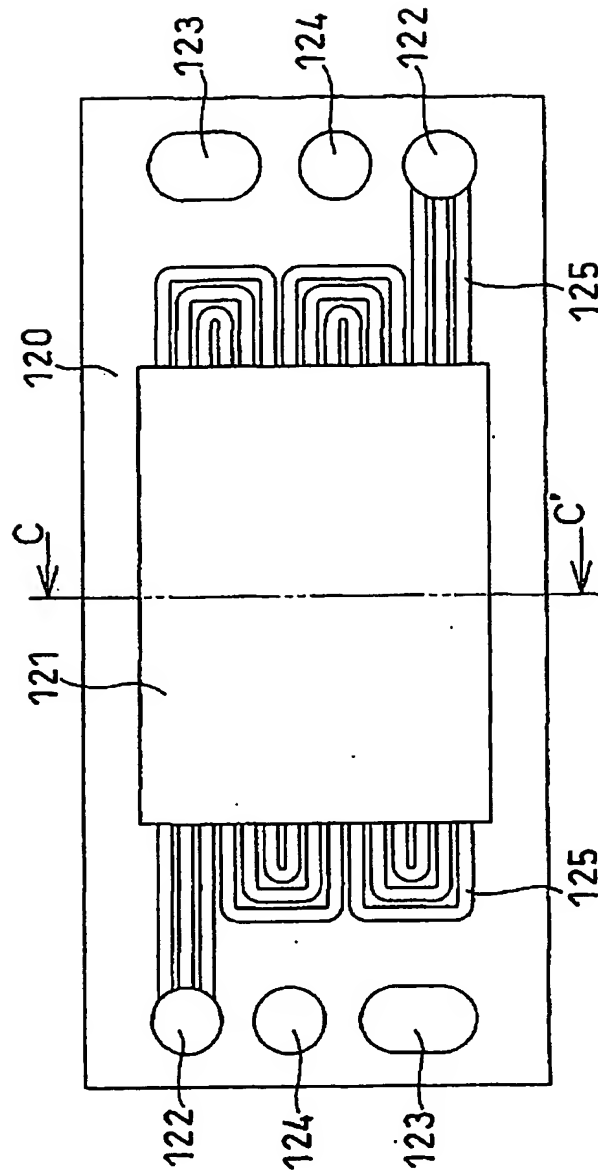


FIG. 22

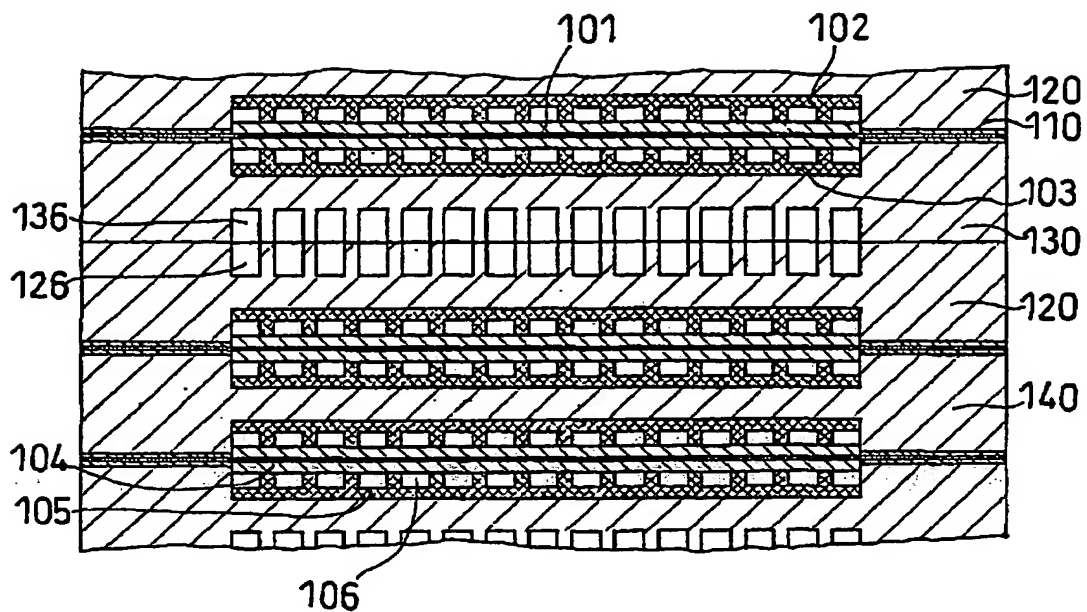


FIG. 23

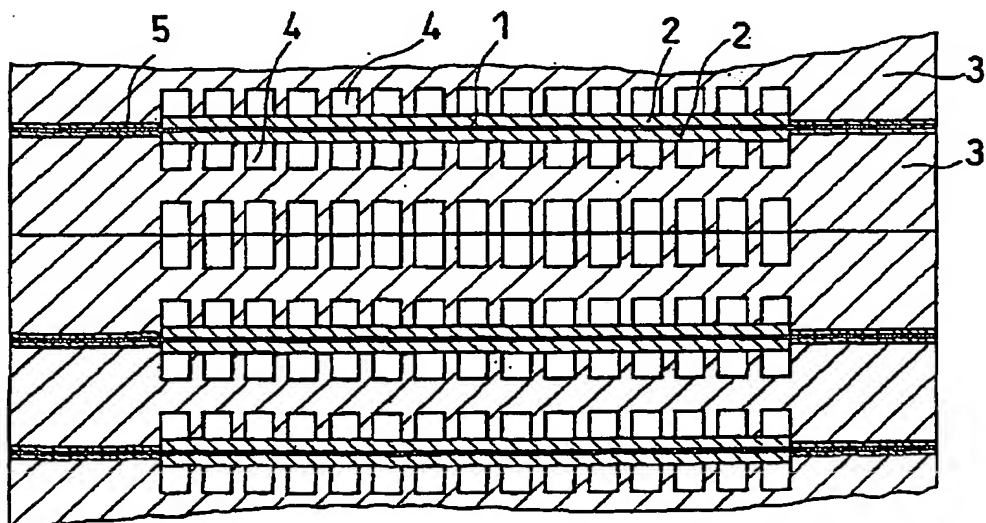


FIG. 24

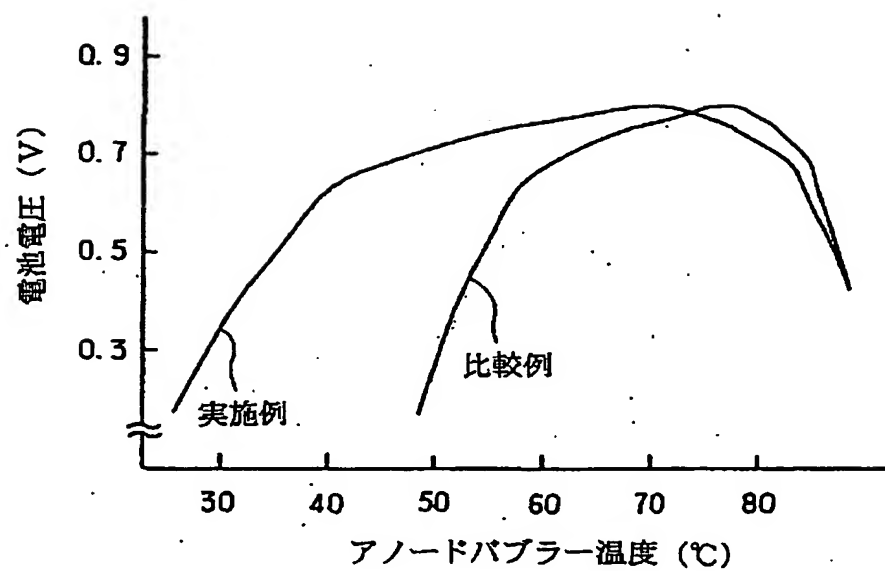


FIG. 25

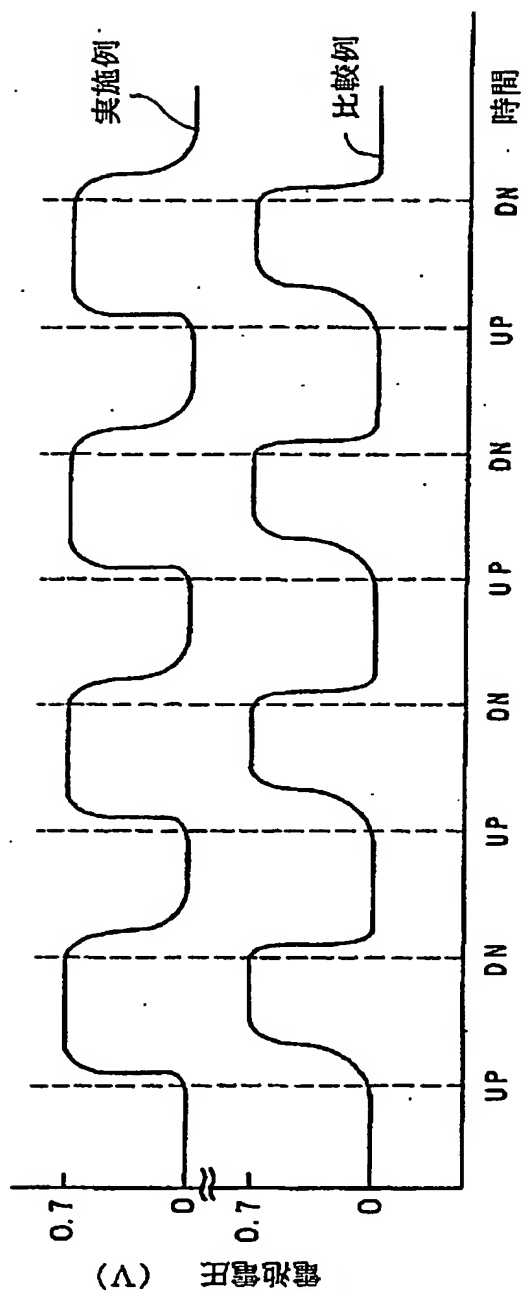


FIG. 26

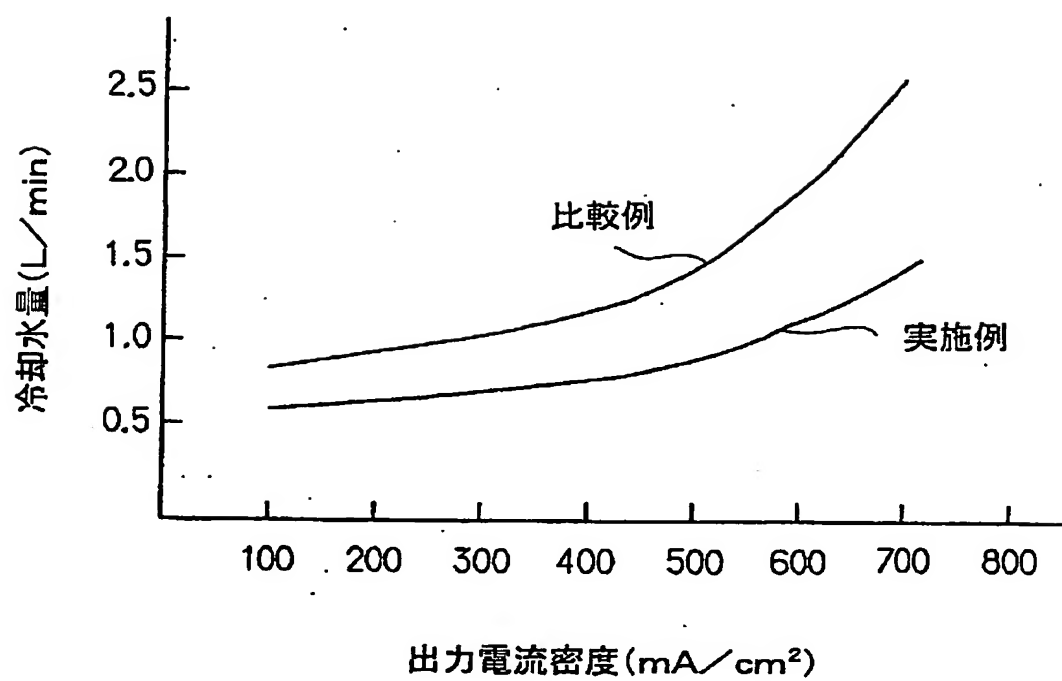


FIG. 27

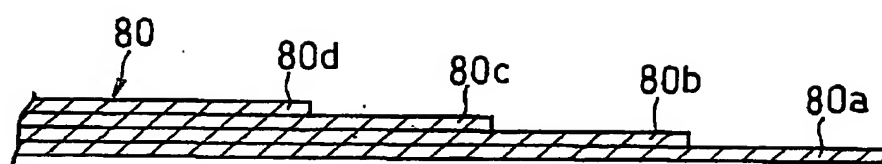


FIG. 28

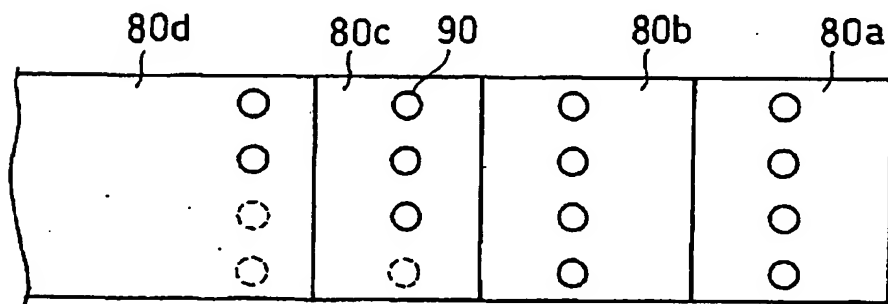
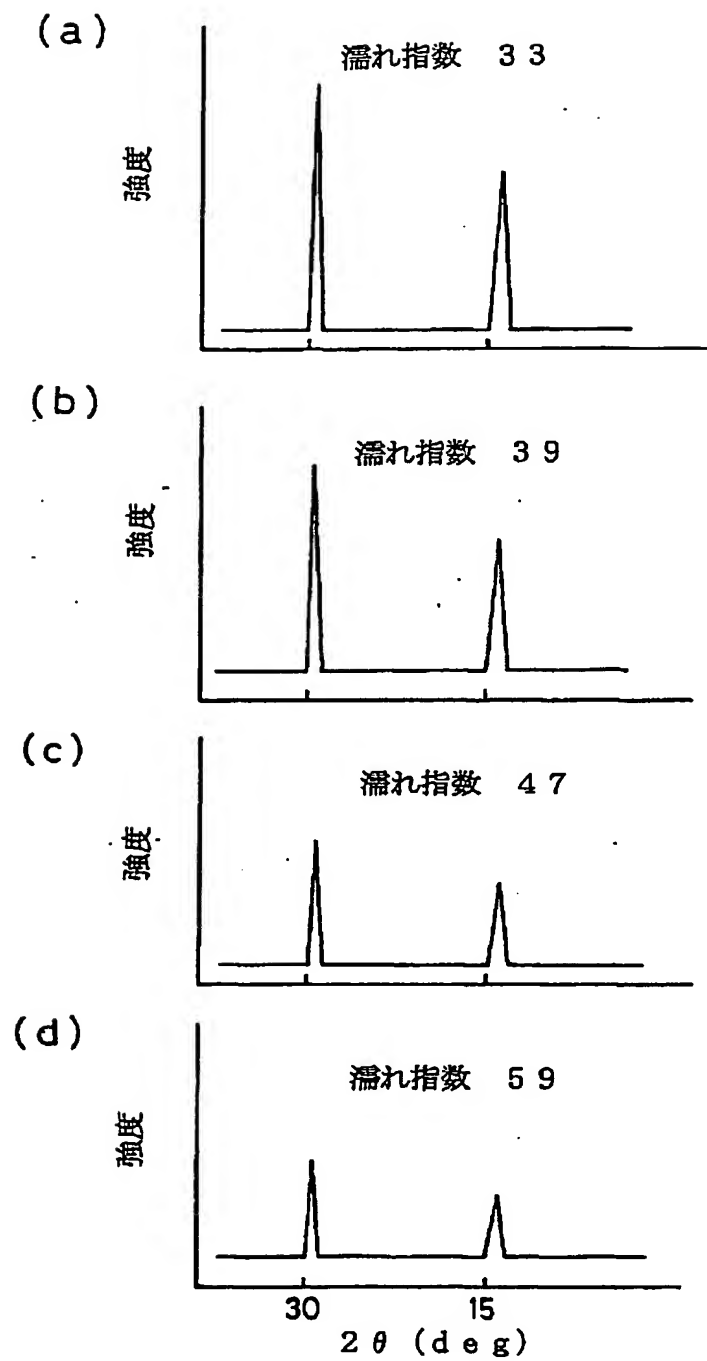


FIG. 29



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08661

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/96, 8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/86, 4/96, 8/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-326361 A (Toyota Motor Corporation),	1-3
Y	12 December, 1995 (12.12.1995),	5-11, 13-16
A	Claims; page 6, right column, line 27 to page 8, left column, line 43 (Family: none)	4, 12
Y	JP 2000-299113 A (Toray Industries, Inc.),	5-6, 13-16
	24 October, 2000 (24.10.2000),	
	Claims; page 3, left column, line 46 to page 14, right column, line 38 (Family: none)	
Y	EP 560295 A1 (HITACHI, LTD),	1-3, 5-11, 13-16
	15 September, 1993 (15.09.1993),	
A	Full text	4, 12
	& JP 5-251086 A	
	Full text	
Y	US 4374906 A (United Technologies Corporation),	1-3, 5-11, 13-16
	22 February, 1983 (22.02.1983),	
	Claims; Column 9, line 4 to Column 10, line 16	
	& JP 58-68881 A	
	Claims; page 8, lower right column, line 5 to page 9, lower right column, line 15	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 December, 2001 (25.12.01)Date of mailing of the international search report  
15 January, 2002 (15.01.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08661

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 448719 A1 (KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 02 October, 1991 (02.10.1991), Full text & WO 91/06138 A Full text	1-3, 5-11, 13-16
Y	US 4547418 A (KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 15 October, 1985 (15.10.1985), Full text & JP 59-37662 A Full text	1-3, 5-11, 13-16
Y	JP 59-78459 A (Toray Industries, Inc.), 07 May, 1984 (07.05.1984), Claims; page 2, upper left column, line 6 to page 3, lower right column, line 5 (Family: none)	7-11, 13-16

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/96, 8/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/86, 4/96, 8/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 7-326361 A (トヨタ自動車株式会社) 12.12月.1995 (12.12.95), 特許請求の範囲, 第6頁右欄27行-第8頁左欄43行 (ファミリーなし)	1-3 5-11, 13-16 4, 12
Y	JP 2000-299113 A (東レ株式会社) 24.10月.2000 (24.10.00), 特許請求の範囲, 第3頁左欄46行-第14頁右欄38行 (ファミリーなし)	5-6, 13-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.12.01

国際調査報告の発送日

15.01.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

4X

9062

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	EP 560295 A1 (HITACHI, LTD) 15. 9月. 1993 (15. 09. 93), 全文 & JP 5-251086 A, 全文	1-3, 5-11, 13-16 4, 12
Y	US 4374906 A (United Technologies Corporation) 22. 2月. 1983 (22. 02. 83), 特許請求の範囲, 第 9欄4行-第10欄16行 & JP 58-68881 A, 特許請求の範囲, 第8頁右下欄5 行-第9頁右下欄15行	1-3, 5-11, 13-16
Y	EP 448719 A1 (KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 2. 10月. 1991 (02. 10. 91), 全文 & WO 91/06138 A, 全文	1-3, 5-11, 13-16
Y	US 4547418 A (KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 15. 10月. 1985 (15. 10. 85), 全文 & JP 59-37662 A, 全文	1-3, 5-11, 13-16
Y	JP 59-78459 A (東レ株式会社) 7. 5月. 1984 (07. 05. 84), 特許請求の範囲, 第2頁左上欄6行-第3頁右下欄5行 (ファミリ ーなし)	7-11, 13-16